

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2002-260725**(43)Date of publication of application : **13.09.2002**

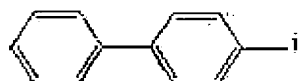
(51)Int.Cl.

H01M 10/40(21)Application number : **2001-061156**(71)Applicant : **UBE IND LTD**(22)Date of filing : **06.03.2001**(72)Inventor : **UEKI AKIRA
ABE KOJI****(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte solution and a lithium secondary battery using the same which can secure safety at overcharging at large current while improving recovery characteristics at high-temperature preservation of a battery.

SOLUTION: In the nonaqueous electrolyte solution with electrolyte dissolved in nonaqueous solvent, an alkylbiphenyl class and cyclohexylbenzene are contained as expressed in formula (I) and also, one kind selected from o-terphenyl, biphenyl and tert-butylbenzene (where, R denotes alkyl group with carbon number of 1 to 6), and the lithium secondary battery uses same.



(I)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-260725

(P2002-260725A)

(43)公開日 平成14年9月13日(2002.9.13)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テーマコード^{*}(参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-61156(P2001-61156)

(22)出願日 平成13年3月6日(2001.3.6)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 植木 明

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72)発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL02 AL06

AL07 AL12 AM02 AM03 AM04

AM05 AM07 BJ02 BJ03 DJ08

HJ01 HJ02

(54)【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

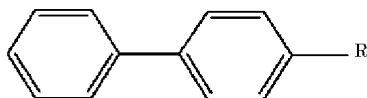
(57)【要約】

【課題】 電池の高温保存時の回復特性を改善しつつ、大電流での過充電時の安全性を確保できる非水電解液およびこの電解液を用いたリチウム二次電池を提供するも

のである。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式 (I)

【化1】



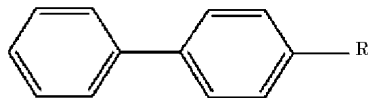
(I)

(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を示す。)で表されるアルキルビフェニル類とシクロヘキシルベンゼンとが含有され、かつp-テルフェニル、ビフェニル、t

er-トールベンゼンから選ばれる少なくとも1種が含有されていることを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非



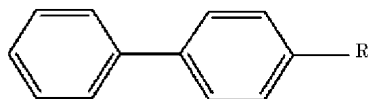
(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を示す。)で表されるアルキルビフェニル類とシクロヘキシルベンゼンとが含有され、かつ α -テルフェニル、ビフェニル、 t er t -ブチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種が含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 前記アルキルビフェニル類が4-メチルビフェニル、4-エチルビフェニル、4- t er t -ブチルビフェニルから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の非水電解液。

【請求項3】 前記アルキルビフェニル類の含有量が0.01重量%以上1.0重量%未満である請求項1記載の非水電解液。

【請求項4】 前記シクロヘキシルベンゼンの含有量が0.01重量%以上5重量%以下である請求項1記載の非水電解液。

【請求項5】 前記 α -テルフェニルの含有量が0.



(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を示す。)で表されるアルキルビフェニル類とシクロヘキシルベンゼンとが含有され、かつ α -テルフェニル、ビフェニル、 t er t -ブチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項9】 前記アルキルビフェニル類が4-メチルビフェニル、4-エチルビフェニル、4- t er t -ブチルビフェニルから選ばれる少なくとも1種である請求項8記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記アルキルビフェニル類の含有量が0.01重量%以上1.0重量%未満である請求項8記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 前記シクロヘキシルベンゼンの含有量が0.01重量%以上5重量%以下である請求項8記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 前記 α -テルフェニルの含有量が0.01重量%以上5重量%以下である請求項8記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 前記ビフェニルの含有量が0.01重量%以上1.0重量%未満である請求項8記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 前記 t er t -ブチルベンゼンの含

水電解液において、該非水電解液中に下記一般式(I)【化1】

(I)

0.1重量%以上5重量%以下である請求項1記載の非水電解液。

【請求項6】 前記ビフェニルの含有量が0.01重量%以上1.0重量%未満である請求項1記載の非水電解液。

【請求項7】 前記 t er t -ブチルベンゼンの含有量が0.01重量%以上5重量%以下である請求項1記載の非水電解液。

【請求項8】 リチウム含有金属酸化物を含む材料を正極活物質とする正極と、リチウム金属、リチウム合金およびリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる群から選ばれる1種を負極活物質とする負極とを備え、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、前記非水電解液中に下記一般式(I)【化2】

【化2】

(I)

有量が0.01重量%以上5重量%以下である請求項8記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池の高温保存時の回復特性を改善しつつ、大電流(例えば、電流レートが3C)での過充電時の安全性を確保できる非水電解液およびこの電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型軽量化、携帯化が進み、その電源として高エネルギー密度を有する電池の開発が要求されている。このような要求に応える電池としてリチウム二次電池が期待されている。しかしながら、充電器の故障等により、所定の充電電圧以上になった場合、即ち、過充電状態になった場合、正極のリチウムが過剰に放出されてしまい、熱的に不安定になり、負極では、設計容量以上のリチウムが負極表面に析出するため、熱的に不安定になる。このように、正極、負極が熱的に不安定になると、電極表面で電解液の有機溶媒が激しく分解する。この反応は急激な発熱反応であるため、このような状態になると、電池が異常発熱を起こし、熱暴走を引き起こし、最悪の場合、電池が破裂、爆

発するというように、非常に危険である。

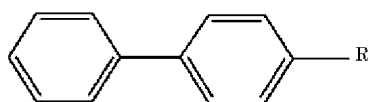
【0003】また、当然のことながら、過充電時の電流が大きくなるほど、電池の安全性を確保することが技術的に益々難しくなってくる。最近になって、リチウム二次電池の主用途の一つである携帯電話では、大電流での過充電時の電池の安全性、例えば、電流レートが3Cでの、電池の安全性が要求されている。

【0004】このように電池が過充電状態になった時の安全性を確保する方法として、(1)電子回路による方法、(2)過充電時のガス発生を利用した機械的電流遮断による方法、(3)レドックスシャトルによる方法、(4)過充電電位で電解液中の添加剤を重合させる方法、が提案、開示されている。

【0005】電子回路による方法や機械的電流遮断による方法では、電池に付加的な構造を付与させるため、電池がコスト高になってしまう。また、電池の小型軽量化に対して、不利になる。

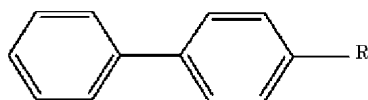
【0006】また、特開平9-50822号公報には、レドックスシャトル方法による過充電時の安全性確保が開示されている。この方法では、 π 電子軌道を有するベンゼン類化合物、例えば2-クロロ-p-キシレンや4-クロロアニソール等を含有した電解液を用いることによって、この化合物が正極と負極で可逆的に酸化還元反応を起こし、過充電電流を消費することで、電池を保護するというものである。しかしながら、この方法では過充電電流が小さい場合は効果を示すもの、過充電電流が大きい場合には、酸化還元反応が可逆的に進まないため、電池の安全性を十分に確保することが難しい。

【0007】特開平9-106835号公報には、ビフェニル、3-クロロチオフェン、フランなどを添加した電解液を用いることで、過充電時にこれらが重合するこ



(I)

(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を示す。)で表されるアルキルビフェニル類とシクロヘキシルベンゼンとが含有され、かつo-テルフェニル、ビフェニル、tert-ブチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種が含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。また、本発明は、リチウム含有金属酸化物を含む材料を正極活物質とする正極と、リチウム金属、リチウム合金



(I)

(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を示す。)で表されるアルキルビフェニル類とシクロヘキシルベンゼン

とで電池の内部抵抗を高くし、電池を保護する方法が開示されている。しかしながら、これらの化合物は、過充電時の電流レートが1C程度であれば、効果を発現するものの、過充電時の電流レートがその3倍(3C)程度になると、十分に安全性を確保できない。また、これらの化合物の添加量を多くすると、過充電時の電池の安全性は高まるものの、通常の充電状態で高温保存すると、正極で添加剤が一部、酸化重合反応を起こし、正極上に重合被膜が生成するために、電池の分極が大きくなり、電池特性が劣化することが問題である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の過充電時の保護方法では、高温保存特性を劣化させずに、過充電時の大電流(例えば、電流レートが3C)におけるリチウム二次電池の安全性を十分に確保できていない。本発明は、電流レートが3C程度の大電流での過充電時の安全性を確保しながら、電池の高温保存特性にも優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電解液中に添加する、過充電時に正極表面で酸化重合反応する化合物に関して、化合物の種類とその添加量の最適化によって、過充電時の化合物の酸化重合反応挙動を精密に制御することが可能となり、前記の課題を解決するに至った。

【0010】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式(I)

【0011】

【化3】

およびリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる群から選ばれる1種を負極活物質とする負極とを備え、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、前記非水電解液中に下記一般式(I)

【0012】

【化4】

とが含有され、かつo-テルフェニル、ビフェニル、tert-ブチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種が

含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において、酸化重合反応電位の異なる3種類以上の特定の化合物を電解液中に添加することにより、リチウム電池の高温保存時の回復特性と過充電の安全性を制御することができる。本発明における添加物の中で、正極上での酸化重合反応電位は、アルキルビフェニル類が4.3～4.5V程度と最も低い。高温保存時の回復特性向上のためには、酸化重合開始電位の低い化合物（アルキルビフェニル類）の添加量が少ない方が好ましいが、逆に過充電時の安全性を確保するためにはできるだけこれらの化合物の添加量を多くする必要がある。特に、電流レートが3Cのような大電流での過充電状態での安全性確保には、酸化重合開始電位の低い化合物を大量に添加する必要があるが、そうすると、高温保存特性は大幅に劣化する。即ち、高温保存特性と過充電時の安全性確保はトレードオフの関係にある。従って、単独の化合物や、単に酸化重合開始電位の異なる3種類以上の化合物を電解液中へ添加しただけでは、高温保存特性と過充電時の安全性確保との両方の特性を満足することができない。そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、正極上に生成するアルキルビフェニル類の酸化重合被膜が特異的に高い導電性を有することを見出した。このアルキルビフェニル類と、アルキルビフェニル類よりも酸化重合開始電位が4.5～5.0Vと高い添加剤のシクロヘキシルベンゼンと、*o*-テルフェニル、ビフェニル、*tert*-ブチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種とを電解液中へ混合することによって、酸化重合開始電位の低い化合物（アルキルビフェニル類）の添加量を低減して高温保存特性を改善することができる。さらに、過充電時にはアルキルビフェニル類がわずかながらも反応し、正極上に高い導電性を有する重合被膜を形成するので、その後、その導電性の重合被膜上で、アルキルビフェニル類よりも酸化重合開始電位の高い添加剤が連続的に酸化重合反応を引き起こし、正極上に厚い重合被膜を形成する。このため、電流レートが3Cのような大電流での過充電時にも安全性を確保できることが分かった。これにより、電池の高温保存時の回復特性と過充電時の安全性確保の両方を満足することが可能となった。なお、後述（比較例3）の通り、シクロヘキシルベンゼンを添加しない場合には、電流レートが3Cの場合の過充電時の安全性確保が十分でないことが分かった。

【0014】前記一般式（I）で表されるアルキルビフェニル類の具体例としては、例えば、4-メチルビフェニル、4-エチルビフェニル、4-プロピルビフェニル、4-iso-プロピルビフェニル、4-ブチルビフェニル、4-iso-ブチルビフェニル、4-*tert*-ブチルビフェニル、4-ペンチルビフェニル、4-*t*

ert-ペンチルビフェニル、4-（1-エチル-1-メチルプロピル）ビフェニルから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。特に、4-メチルビフェニル、4-エチルビフェニル、4-*tert*-ブチルビフェニルから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0015】非水電解液中に含有される前記一般式

（I）で表されるアルキルビフェニル類の含有量は、過度に多いと高温保存特性が悪くなり、また、過度に少ないと過充電時の安全性を十分に確保できなくなる。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.01重量%以上1.0重量%未満の範囲とするのがよい。

【0016】非水電解液中にシクロヘキシルベンゼンを含有させることにより、電流レートが3Cの場合の過充電時の安全性を確保することができる。非水電解液中に含有されるシクロヘキシルベンゼンの含有量は、過度に多いと高温保存特性が悪くなり、また、過度に少ないと過充電時の安全性を確保することができなくなる。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.01重量%以上5重量%以下の範囲とするのがよい。

【0017】非水電解液中に*o*-テルフェニルを含有させる場合には、その含有量は、過度に多いと高温保存特性が悪くなり、また、過度に少ないと過充電時の安全性を十分に確保できなくなる。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.01重量%以上5重量%以下の範囲とするのがよい。また、非水電解液中にビフェニルを含有させる場合には、その含有量は、過度に多いと高温保存特性が悪くなり、また、過度に少ないと過充電時の安全性を十分に確保できなくなる。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.01重量%以上1.0重量%未満の範囲とするのがよい。さらに、非水電解液中に*tert*-ブチルベンゼンを含有させる場合には、その含有量は、過度に多いと高温保存特性が悪くなり、また、過度に少ないと過充電時の安全性を十分に確保できなくなる。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.01重量%以上5重量%以下の範囲とするのがよい。

【0018】本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類や、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

【0019】これらの非水溶媒は、1種類で使用するもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類3種類と鎖状カーボネート類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

【0020】本発明で使用する電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用するもよく、2種類以上組み合わせ使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0021】本発明の電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記一般式(I)で表されるアルキルビフェニル類と、シクロヘキシルベンゼンと、*o*-テルフェニル、ビフェニル、*tert*-ブチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種とを溶解することにより得られる。

【0022】本発明の電解液は、二次電池の構成部材、特にリチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0023】例えば、正極活物質としてはコバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (0.01<x<1)などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

【0024】正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空中で加熱処理することにより作製される。

【0025】負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類(人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分

子化合物燃焼体、炭素繊維〕や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【0026】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0027】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例1

〔非水電解液の調製〕EC:PC:DEC(容量比)=30:5:65の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにアルキルビフェニル類として4-エチルビフェニル(EBP)を電解液の総量に対して0.6重量、シクロヘキシルベンゼン(CHB)を電解液の総量に対して0.6重量%、*o*-テルフェニル(OTP)を電解液の総量に対して0.5重量%、ビフェニル(BP)を電解液の総量に対して0.8重量%、*tert*-ブチルベンゼンを電解液の総量に対して0.5重量%添加した。

【0028】〔リチウム二次電池の作製〕 LiCoO_2 (正極活物質)を90重量%、アセチレンブラック(導電剤)を5重量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミニウム箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成型して正極を調製した。人造黒鉛(負極活物質)を95重量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成型して負極を調製した。そして、ポリエチレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を注入して18650サイズの円筒型電池(直径18mm、高さ65mm)を作製した。

【0029】実施例2

電解液の添加剤として、4-エチルビフェニル(EB

P)を電解液の総量に対して0.4重量%、シクロヘキシルベンゼン(CHB)を電解液の総量に対して0.6重量%、*o*-テルフェニル(OTP)を電解液の総量に対して0.7重量%、ビフェニル(BP)を電解液の総量に対して0.8重量%、*tert*-ブチルベンゼン(TBB)を電解液の総量に対して0.5重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0030】実施例3

電解液の添加剤として、4-メチルビフェニル(MBP)を電解液の総量に対して0.6重量%、シクロヘキシルベンゼン(CHB)を電解液の総量に対して0.7重量%、*o*-テルフェニル(OTP)を電解液の総量に対して0.5重量%、ビフェニル(BP)を電解液の総量に対して0.7重量%、*tert*-ブチルベンゼン(TBB)を電解液の総量に対して0.5重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0031】実施例4

電解液の添加剤として、*tert*-ブチルビフェニル(TBBP)を電解液の総量に対して0.8重量%、シクロヘキシルベンゼン(CHB)を電解液の総量に対して0.5重量%、*o*-テルフェニル(OTP)を電解液の総量に対して0.4重量%、ビフェニル(BP)を電解液の総量に対して0.5重量%、*tert*-ブチルベンゼン(TBB)を電解液の総量に対して0.8重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0032】実施例5

電解液の添加剤として、4-エチルビフェニル(EBP)を電解液の総量に対して0.2重量%、4-メチルビフェニル(MBP)を電解液の総量に対して0.2重量%、*tert*-ブチルビフェニル(TBBP)を電解液の総量に対して0.3重量%、シクロヘキシルベンゼン(CHB)を電解液の総量に対して0.5重量%、*o*-テルフェニル(OTP)を電解液の総量に対して0.6重量%、ビフェニル(BP)を電解液の総量に対して0.7重量%、*tert*-ブチルベンゼン(TBB)を電解液の総量に対して0.5重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0033】実施例6

電解液の添加剤として、4-エチルビフェニル(EBP)を電解液の総量に対して0.4重量%、シクロヘキシルベンゼン(CHB)を電解液の総量に対して2重量%、*o*-テルフェニル(OTP)を電解液の総量に対して0.4重量%、ビフェニル(BP)を電解液の総量に対して0.6重量%、*tert*-ブチルベンゼン(TBB)を電解液の総量に対して0.6重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0034】実施例7

電解液の添加剤として、4-エチルビフェニル(EBP)を電解液の総量に対して0.6重量%、シクロヘキシルベンゼン(CHB)を電解液の総量に対して1重量%、*tert*-ブチルベンゼン(TBB)を電解液の総量に対して2.4重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0035】比較例1

電解液の添加剤を加えない以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0036】比較例2

電解液の添加剤として、4-エチルビフェニル(EBP)を電解液の総量に対して0.7重量%、シクロヘキシルベンゼン(CHB)を電解液の総量に対して2.3重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0037】比較例3

電解液の添加剤として、シクロヘキシルベンゼン(CHB)を電解液の総量に対して1.2重量%、*o*-テルフェニル(OTP)を電解液の総量に対して1重量%、ビフェニル(BP)を電解液の総量に対して0.8重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0038】比較例4

電解液の添加剤として、4-エチルビフェニル(EBP)を電解液の総量に対して0.6重量%、*o*-テルフェニル(OTP)を電解液の総量に対して0.5重量%、ビフェニル(BP)を電解液の総量に対して0.8重量%、*tert*-ブチルベンゼン(TBB)を電解液の総量に対して1.1重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0039】比較例5

電解液の添加剤として、*tert*-ブチルビフェニル(TBBP)を電解液の総量に対して4重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0040】比較例6

電解液の添加剤として、ビフェニル(BP)を電解液の総量に対して3重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0041】比較例7

電解液の添加剤として、ビフェニル(BP)を電解液の総量に対して5重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0042】比較例8

電解液の添加剤として、4-クロロアニソールを電解液の総量に対して3重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0043】比較例9

電解液の添加剤として、フランを電解液の総量に対して3重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒

型電池を作製した。

【0044】次に、本発明の実施例1～7に示す電池と比較例1～9に示す電池の過充電試験を実施した。20℃で充電状態から、さらに3.6A(3C)で各20個ずつの電池の過充電を行ない、電池が異常発熱するかどうを確認した。表1に、試験した電池20個中で異常発熱した電池の数を示した。

【0045】また、高温保存試験として、充電状態の電

池を80℃で4日間放置し、その後の1Cでの放電容量を保存前の1C放電容量と比較し、下記の通り、保存回復率を計算した。

保存回復率＝[保存後の1C放電容量／保存前の1C放電容量]×100

高温保存回復率(%)の結果を表1に示した。

【0046】

【表1】

	化合物の添加量(重量%)										異常発熱した電池数 (個)	高温保存回復率 (%)
	EBP	MBP	TBBP	CHB	OTP	BP	TBB	4-クロロアニソール	フラン	合計		
実施例1	0.6	0	0	0.6	0.5	0.8	0.5	0	0	3	0	83
実施例2	0.4	0	0	0.6	0.7	0.8	0.5	0	0	3	0	85
実施例3	0	0.6	0	0.7	0.5	0.7	0.5	0	0	3	0	84
実施例4	0	0	0.8	0.5	0.4	0.5	0.8	0	0	3	0	81
実施例5	0.2	0.2	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5	0	0	3	0	83
実施例6	0.4	0	0	2	0.4	0.6	0.6	0	0	4	0	81
実施例7	0.6	0	0	1	0	0	2.4	0	0	4	0	82
比較例1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	88
比較例2	0.7	0	0	2.3	0	0	0	0	0	3	3	81
比較例3	0	0	0	1.2	1	0.8	0	0	0	3	12	84
比較例4	0.6	0	0	0	0.5	0.8	1.1	0	0	3	10	83
比較例5	0	0	4	0	0	0	0	0	0	4	3	61
比較例6	0	0	0	0	0	3	0	0	0	3	18	79
比較例7	0	0	0	0	0	5	0	0	0	5	14	69
比較例8	0	0	0	0	0	0	0	3	0	3	20	61
比較例9	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	20	64

【0047】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例は18650サイズの円筒型電池に関するものであるが、本発明は角型、アルミラミネート型、コイン型の電池にも適用される。

【0048】

【発明の効果】本発明によって、電池の高温保存時の回復特性を改善しつつ、過充電時の安全性、特にハイレート(3C)での過充電時の安全性を確保できるリチウム二次電池を提供できる。

【0049】このようなリチウム二次電池を用いることによって安全性が高い携帯電話、カムコーダ、パーソナルコンピュータ、PDA、電気自動車、ロードレベリング用電源などの機器を提供することができる。